

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** **2 668 247** ⁽¹¹⁾ ⁽¹³⁾ **C1**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(51) МПК

[C30B 11/02 \(2006.01\)](#)
[C30B 29/12 \(2006.01\)](#)
[G02B 1/02 \(2006.01\)](#)
[B82B 3/00 \(2006.01\)](#)
[B82Y 20/00 \(2011.01\)](#)
[B82Y 40/00 \(2011.01\)](#)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 27.09.2018)

(21)(22) Заявка: [2017146131](#), 26.12.2017(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.12.2017Дата регистрации:
27.09.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.12.2017

(45) Опубликовано: [27.09.2018](#) Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: КОРСАКОВ А.С. и др., Кристаллы для ИК-волоконной оптики. Физико-химические основы получения кристаллов твердых растворов галогенидов серебра и таллия для ИК-волоконной оптики, "LAP Lambert Academic Publishing", 2011, стр.83-109. RU 2413253 C2, 27.02.2011. КОРСАКОВ А.С. и др. СИНТЕЗ НОВЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ AgBr-Tl, AgCl x Br 1-x, В ТОМ ЧИСЛЕ ЛЕГИРОВАННЫХ Tl, "Цветные металлы", 2010, N1, стр.69-72. КОРСАКОВ А.С. и др. Термодинамическое исследование кристаллов системы AgBr-Tl и получение ИК-световодов нанокристаллической структуры на их основе, "Цветные металлы", 2013, N4, стр.62-76. KORSKOV A. et al. Crystals based on solid solution of Ag 1-x Tl x Br 1-x I x for the manufacturing of IR fibers, "CHINESE OPTICS LETTERS", 2015, vol.13, No.9, pp. 090602.

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,
УРФУ, Центр интеллектуальной
собственности, Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Корсаков Виктор Сергеевич (RU),
Львов Александр Евгеньевич (RU),
Корсаков Александр Сергеевич (RU),
Салимгареев Дмитрий Дарисович (RU),
Корсаков Михаил Сергеевич (RU),
Жукова Лия Васильевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (УРФУ) (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ГАЛОГЕНИДОВ
СЕРЕБРА И ТАЛЛИЯ (I)

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения кристаллов на основе твердых растворов бромида серебра (AgBr) и иодида одновалентного таллия (TlI). Кристаллы прозрачны от видимой до дальней инфракрасной (ИК) области спектра (0,5-67,0 мкм), пластичны, не обладают эффектом спайности, поэтому из них изготавливают методом горячего прессования оптические изделия (линзы, окна, пленки) и получают методом экструзии микроструктурированные световоды для среднего ИК-диапазона (2,0-25,0 мкм). Такие оптические изделия и ИК-световоды необходимы для создания волоконных лазеров и усилителей, волоконно-оптических систем для ИК-спектроскопии, в том числе в условиях повышенного радиационного фона, низкотемпературной ИК-пирометрии, для передачи ИК-излучения СО (5,3-6,2 мкм) и СО₂-лазеров (9,2-11,4 мкм). Способ включает синтез твердых растворов гидрохимическим методом, их расплавление и последующее выращивание кристаллов в ростовой печи по методу Бриджмена, при этом предварительно в верхней зоне ростовой печи устанавливают температуру 450-470°C, в нижней зоне 250-260°C, а выращивание кристаллов осуществляют при осевом температурном градиенте в зоне кристаллизации 50-60°C/см между верхней и нижней зонами и скорости роста 0,2-0,4 мм/ч. Кристаллы твердых растворов содержат бромид серебра и иодид одновалентного таллия при следующем соотношении ингредиентов, мас. %: бромид серебра 1,0-20,0; иодид одновалентного таллия 99,0-80,0. Полученные кристаллы системы AgBr-TlI, содержащие от 1,0 до 20,0 мас. % AgBr в TlI, обладают следующими преимуществами: расширен диапазон прозрачности кристаллов до дальней ИК-области спектра, т.е. спектральное пропускание составляет от 0,5 до 67,0 мкм; кристаллы устойчивы к длительному УФ-облучению (более 10 часов); кристаллы устойчивы к радиационному гамма-облучению дозой до 1000 кГр и более. 2 ил., 3 пр.

Предлагаемый способ относится к области получения кристаллов твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия, конкретно к способу получения кристаллов на основе твердых растворов бромида серебра (AgBr) и иодида одновалентного таллия (TlI). Кристаллы прозрачны (спектральное пропускание) от видимой до дальней инфракрасной (ИК) области спектра (0,5-67,0 мкм), пластичны, не обладают эффектом спайности, поэтому из них изготавливают методом горячего прессования оптические изделия (линзы, окна, пленки), и получают методом экструзии микроструктурированные световоды, для среднего ИК диапазона (2,0-25,0 мкм). Такие оптические изделия и ИК световоды необходимы для создания волоконных лазеров и усилителей, волоконно-оптических систем для ИК спектроскопии, в том числе в условиях повышенного радиационного фона, низкотемпературной ИК пирометрии, для передачи ИК излучения СО (5,3-6,2 мкм) и СО₂ лазеров (9,2-11,4 мкм).

Известен способ получения кристаллов с дефектами на основе твердых растворов галогенидов металлов [Жукова Л.В., Жуков В.В., Пилюгин В.П. Патент РФ №2287620. Заявл. 13.05.2005. Оpubл. 20.11.2006. Бюл. №32]. В качестве металла используют серебро или таллий, а в качестве галогена - хлор, бром или йод. Многокомпонентную шихту для выращивания кристаллов из расплава получают в виде однофазных твердых растворов из водных растворов 5-6 М соляной кислоты с использованием определенных режимов. Для этой цели берут TiCl₃, TiBr₃, TlI, AgCl, AgBr, AgI в количествах, соответствующих их содержанию в твердых растворах AgCl_xBr_{1-x}, AgCl_xBr_yI_{1-x-y}, КРС-5, КРС-6. Диапазон прозрачности кристаллов от 0,35 до 40,0 мкм, увеличена их механическая прочность, повышаются радиационная и лучевая стойкость по сравнению с кристаллами индивидуальных галогенидов металлов.

Но авторы не приводят конкретных значений о радиационной, лучевой и механической прочности, что необходимо для практического применения. Кроме того, кристаллы непрозрачны в дальнем ИК диапазоне спектра, т.е. от 50 мкм и далее.

Известно выращивание методом Бриджмена твердых растворов на основе оксидных, полупроводниковых и других материалов. При этом режимы выращивания кристаллов разрабатываются конкретно для каждого химического состава кристаллов и в соответствии с диаграммами их плавкости. Учитываются температуры плавления от которых зависят режимы выращивания кристаллов - осевой температурный градиент в зоне кристаллизации и скорость выращивания, что в свою очередь определяется конструкцией ростовой печи [«Нестехиометрические фазы на основе теллуридов кадмия и цинка» Е.Н. Можевитина. Автореферат кандидатской

диссертации. Москва, 2013. С. 12; «Процессы роста кристаллов» А.А. Майер. Москва, 1999. С. 85-86].

Также известна из литературных источников диаграмма состояния системы AgBr-TII, в которой установлена область существования твердых растворов замещения в левой части диаграммы [1. «Синтез новых наноструктурированных кристаллов AgBr-TII, $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$, в том числе легированных TII» А.С. Корсаков, Л.В. Жукова, Е.В. Жариков, Д.С. Врублевский, В.С. Корсаков. Цветные металлы. 2010, №1, С. 69-72; 2. «Термодинамическое исследование кристаллов системы AgBr-TII и получение ИК-световодов нанокристаллической структуры на их основе» А.С. Корсаков, Л.В. Жукова, Е.А. Корсакова, В.В. Жуков, В.С. Корсаков. Цветные металлы. 2013, №4, С. 62-76]. Однако, в настоящее время дополнительно исследована диаграмма плавкости системы AgBr - TII и установлена область существования гомогенных твердых растворов в правой части диаграммы от 1 до 33 мол.% (20 мас.%) AgBr в TII (фиг. 1), где α - твердый раствор TII в AgBr (ромбическая модификация); β - твердый раствор TII в AgBr (кубическая модификация); γ - твердый раствор AgBr в γ TII (кубическая модификация); δ - Твердый раствор AgBr в δ TII (ромбическая модификация); λ - включение смежной фазы; X1 и X2 - химические соединения; L - жидкая фаза.

Для ИК техники и волоконной оптики необходимы кристаллы с более широким спектральным диапазоном прозрачности в инфракрасной области, повышенной фото- и радиационной стойкостью, а также увеличенным показателем преломления. Эти свойства достигаются при большом содержании TII в AgBr, что соответствует правой части диаграммы системы AgBr - TII.

Наиболее близкое техническое решение [«Кристаллы для ИК-волоконной оптики. Физико-химические основы получения кристаллов твердых растворов галогенидов серебра и таллия (I) для ИК-волоконной оптики». А. Корсаков, Л. Жукова. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG, 2011, с. 83-109], принятое в качестве прототипа способа получения кристаллов твердых растворов системы AgBr-TII, включает синтез твердых растворов гидрохимическим методом, названным авторами (ТЗКС) термозонной кристаллизацией синтезом [«Способ получения высокочистых веществ». Жукова Л.В., Жуков В.В., Китаев Г.А. Патент РФ №2160795. Заявл. 06.07.1999. Оpubл. 20.12.2000. Бюл. №33], расплавление полученных высокочистых солей твердых растворов, содержащих AgBr и TII при следующем соотношении ингредиентов, в мас. %:

бромид серебра

88,0-99,5;

нодид одновалентного таллия

12,0-0,5

и последующее выращивание кристаллов методом Бриджмена в ростовой печи при температуре верхней зоны (ВЗ) от 380 до 440°C, нижней зоны (НЗ) от 280 до 300°C, при этом осевой температурный градиент в зоне кристаллизации между ВН и НЗ устанавливается в пределах от 20 до 40°C/см. Скорость роста кристаллов составляет от 0,6 до 6,0 мм/ч. Но режимы способа, а именно выращивание кристаллов для левой части диаграммы составов от 0 до 12 мас.% TII в AgBr, не применимы к кристаллам, соответствующим составов для правой части диаграммы (от 1 до 20 мас.%) AgBr в TII), где находится область существования твердых растворов замещения с большим содержанием TII в твердом растворе системы AgBr-TII (фиг. 1). Кроме того, кристаллы для левой части диаграммы не прозрачны в дальнем ИК диапазоне спектра, т.е. от 50,0 мкм и далее, что следует из спектров пропускания кристаллов твердых растворов (фиг. 2) состава, мас. %: 1) AgBr - 1,0, TII - 99,0; 2) AgBr - 10,0, TII - 90,0; 3) AgBr - 20,0, TII - 80,0; 4) AgBr - 88,0, TII - 12,0. Кристаллы имеют максимальный показатель преломления 2,240, что недостаточно для создания микроструктурированных световодов с увеличенным диаметром поля моды, до 100-160 мкм для передачи мощного CO₂ лазерного излучения ($\lambda=10,6$ мкм). Следует также отметить, что кристаллы и ИК световоды на их основе неустойчивы к длительному ультрафиолетовому облучению и особенно к радиационному гамма-облучению дозой до 1000 килорей (кГр), что требуется для практического применения.

Существует проблема получения кристаллов на основе твердых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия, прозрачных от видимой до дальней ИК-области спектра, имеющих повышенный показатель преломления, устойчивых к радиационному гамма- облучению и длительному ультрафиолетовому (УФ) облучению.

Решение проблемы достигается тем, что в способе получения кристаллов твердых растворов галогенидов серебра и таллия (I), включающем синтез твердых растворов гидрохимическим методом, их расплавление и последующее выращивание

кристаллов в ростовой печи по методу Бриджмена, отличающемся тем, что предварительно в верхней зоне ростовой печи устанавливают температуру 450-470°C, в нижней зоне 250-260°C, а выращивание кристаллов осуществляют при осевом температурном градиенте в зоне кристаллизации 50-60°C/см между верхней и нижней зонами и скорости роста 0,2-0,4 мм/ч, при этом кристаллы твердых растворов содержат бромид серебра и иодид одновалентного таллия при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:

бромид серебра	1,0-20,0;
иодид одновалентного таллия	99,0-80,0.

Сущность изобретения состоит в том, что руководствуясь диаграммой плавкости системы AgBr-TlI (фиг. 1), определяют химические составы кристаллов для правой части диаграммы, где установлена область существования устойчивых при 25°C твердых растворов замещения от 1,0 до 20 мас. % AgBr в TlI. Затем проводят гидрохимический синтез (ТЗКС) твердых растворов в виде дисперсных солей, загружают соли в ампулы, помещают ампулы в ростовую печь, реализующую метод Бриджмена. Устанавливают температуру в верхней зоне (ВЗ) от 450 до 470°C, а в нижней зоне (НЗ) от 250 до 260°C в зависимости от состава твердых растворов. Соли расплавляют и перемещают ампулу из ВЗ в НЗ со скоростью от 0,2-0,4 мм/ч (скорость роста кристаллов) при осевом температурном градиенте 50-60°C/см в зоне кристаллизации.

Существующая проблема решена за счет того, что разработаны кристаллы твердых растворов, содержащие от 1,0 до 20,0 мас. % AgBr в TlI и режимы способа их получения. Кристаллы устойчивы к длительному (более 10 часов) УФ облучению ($\lambda=290-360$ нм), радиационно-стойкие к гамма-облучению (при дозе более 1000 кГр), обладают повышенным показателем преломления ($n=2,35-2,53$ при $\lambda=10,6$ мкм), что необходимо для создания различных фотонно-кристаллических структур световодов на основе кристаллов, имеют расширенный диапазон спектрального пропускания в дальнюю ИК-область до 67 мкм. Следует отметить, что из данных кристаллов вследствие их пластичности и отсутствия эффекта спайности изготавливают оптические изделия (окна, призмы, линзы, пленки) методом горячего прессования и методом экструзии ИК-световоды с расширенным диапазоном пропускания от 2 до 25 мкм.

Пример 1.

Гидрохимическим методом проводят синтез однофазных твердых растворов в виде дисперсных высокочистых солей состава мас. %:

бромид серебра	1,0;
иодид одновалентного таллия	99,0.

Соли высушивают, загружают в ампулы из стекла «пирекс» и помещают в ростовую печь, реализующую метод Бриджмена. Расплавление солей осуществляют при температуре верхней зоны (ВЗ) печи 470°C, нижней зоны (НЗ) печи 250°C. Ампулы с расплавом перемещают в печи из высокотемпературной области (ВЗ) в низкотемпературную область (НЗ) со скоростью 0,2 мм/ч (скорость роста кристаллов) и выращивают кристаллы при температурном осевом градиенте 60°C/см в зоне кристаллизации.

Методом горячего прессования из части кристалла изготавливают оптическую пластину диаметром 10 мм, толщиной 1 мм, с показателем преломления 2,53 на длине волны излучения CO₂ лазера (10,6 мкм). Спектральное пропускание составляет от 0,56 до 67,0 мкм. При ультрафиолетом (УФ) облучении пластины в течение 10 часов и более в диапазоне длин волн 290-360 нм излучением мощностью 2 Вт спектральное пропускание не изменяется (фиг. 2). При гамма-облучении пластины дозой до 1000±150 кГр спектральное пропускание не изменяется.

Пример 2.

Гидрохимическим методом получают высокочистые соли состава, мас. %:

бромид серебра	10,0;
иодид одновалентного таллия	90,0.

Затем выращивают кристалл, как в примере 1 при температуре ВЗ 460°C, НЗ 255°C, температурном осевом градиенте 55°C на см в зоне кристаллизации и скорости роста 0,3 мм/ч. Изготавливают пластины, измеряют показатель преломления - 2,43 на длине волны 10,6 мкм и определяют спектральное пропускание, которое составляет величину от 0,55 до 65,0 мкм. При облучении пластины УФ более 9 часов

и при гамма-облучении дозой 950 ± 135 кГр спектральное пропускание не изменяется (фиг. 2).

Пример 3.

Эксперименты проводят аналогично примеру 1 и выращивают кристаллы, содержащие в мас. %:

бромид серебра	20,0;
иодид одновалентного таллия	80,0

при температуре ВЗ 450°C , НЗ 250°C , температурном осевом градиенте 50°C на см в зоне кристаллизации и скорости роста 0,4 мм/ч. Изготавливают оптическую пластину с показателем преломления 2,35 на длине волны излучения CO_2 -лазера, которую облучают УФ более 8 часов, и гамма-облучением более 800 ± 120 кГр, при этом спектральное пропускание не изменяется. Диапазон спектрального пропускания пластины без окон поглощения составляет от 0,50 до 60,0 мкм (фиг. 2).

Кристаллы твердых растворов не вырастают вследствие полиморфных превращений при содержании бромида серебра в иодиде одновалентного таллия (для правой части системы) менее 1 мас. % либо более 20 мас. %.

Технический результат

Кристаллы системы AgBr-TII для правой части диаграммы, где существуют устойчивые твердые растворы, содержат от 1,0 до 20,0 мас. % AgBr в TII, по сравнению с кристаллами в прототипе состава от 0,5 до 12,0 мас. % TII в AgBr и обладают следующими преимуществами:

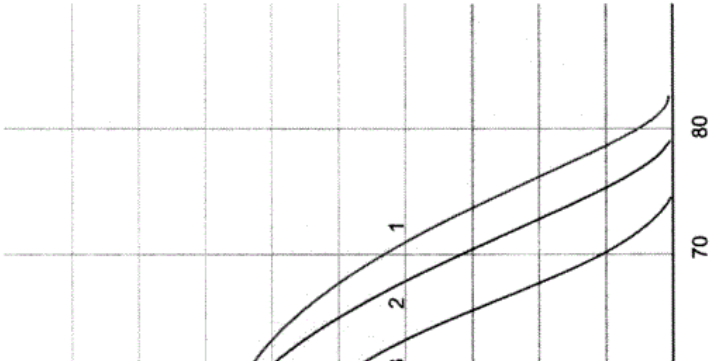
1. Расширен диапазон прозрачности кристаллов до дальней ИК области спектра, т.е. спектральное пропускание составляет от 0,5 до 67,0 мкм, в прототипе от 0,4 до 40,0 мкм (фиг. 2).
2. Кристаллы устойчивы к длительному УФ-облучению (более 10 часов).
3. Кристаллы устойчивы к радиационному гамма-облучению дозой до 1000 кГр и более (примеры 1-3).

Формула изобретения

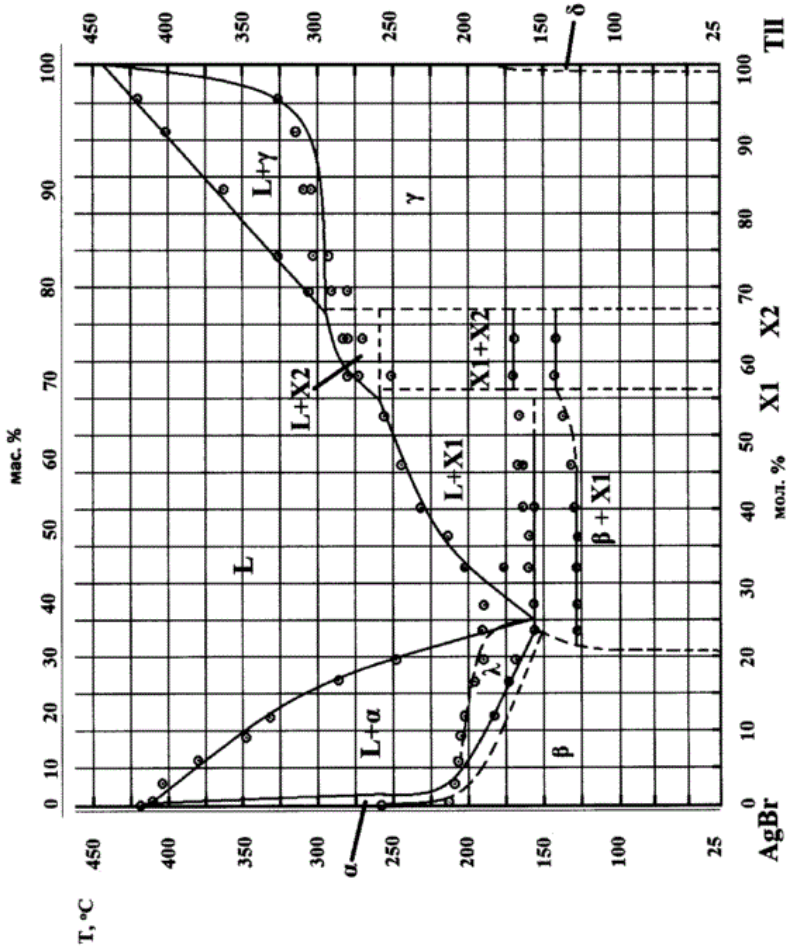
Способ получения кристаллов твердых растворов галогенидов серебра и таллия (I), включающий синтез твердых растворов гидрохимическим методом, их расплавление и последующее выращивание кристаллов в ростовой печи по методу Бриджмена, отличающийся тем, что предварительно в верхней зоне ростовой печи устанавливают температуру $450\text{-}470^{\circ}\text{C}$, в нижней зоне - $250\text{-}260^{\circ}\text{C}$, а выращивание кристаллов осуществляют при осевом температурном градиенте в зоне кристаллизации $50\text{-}60^{\circ}\text{C}/\text{см}$ между верхней и нижней зонами и скорости роста 0,2-0,4 мм/ч, при этом кристаллы твердых растворов содержат бромид серебра и иодид одновалентного таллия при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:

бромид серебра 1,0-20,0;
иодид одновалентного таллия 99,0-80,0.

огенидов

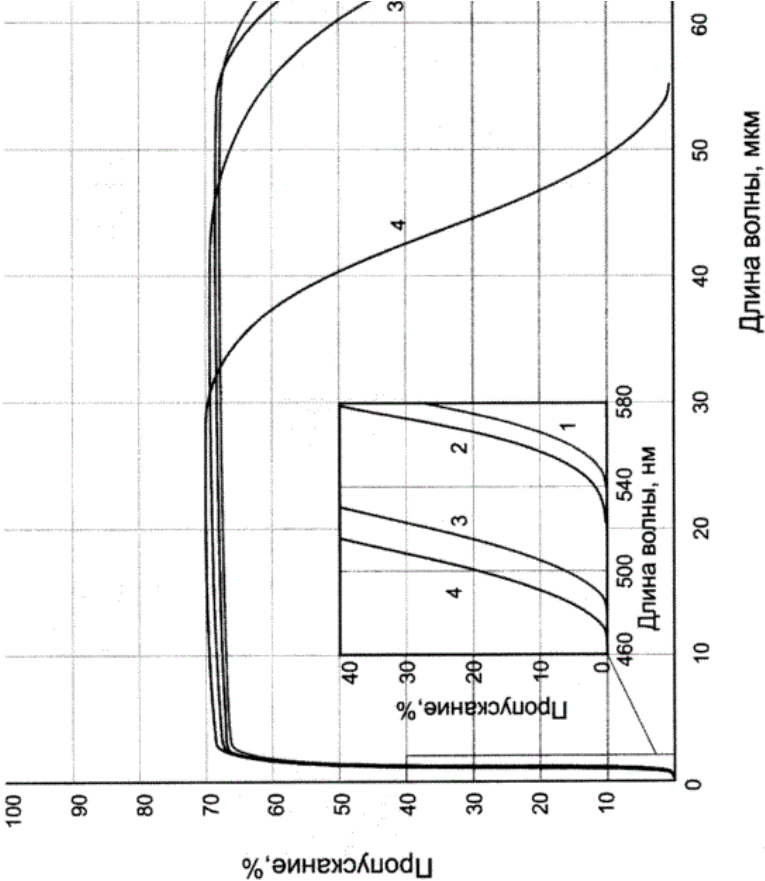


Способ получения кристаллов твердых растворов галогенидов
серебра и таллия (I)



Фиг. 1

Способ получения кристаллов твердых растворов гал
серебра и таллия (I)



Фиг. 2